

Praktikum – Physikalische Chemie I

11. November 2015

Elektromotorische Kraft und thermodynamische Zustandsfunktionen

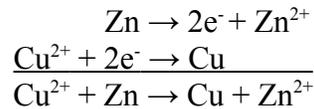
Guido Petri
Anastasiya Knoch
PC111/112, Gruppe 11

Aufgabenstellung

Die Reaktion des Daniell-Elements wird untersucht und die Reaktionsenthalpie, -entropie, Gleichgewichtskonstante, freien Enthalpie und Änderung der inneren Energie wird berechnet.

1. Theoretische Grundlagen

Gelöste Cu^{2+} -Ionen werden durch Zugabe von Zink abgeschieden. Metallischem Zink oxidiert und die Kupferionen reduzieren:



In einer solchen Reaktion werden 2 mal so viele mol Elektronen frei wie die zugegebene Molanzahl an Zink. Das einzige, was diese Reaktion treibt, ist die Übertragung von Elektronen. Das heißt, dass die Teilreaktionen räumlich getrennt ablaufen können, zum Beispiel, ein Zinkstab in eine Zinksulfatlösung, ein Kupferstab in eine Kupfersulfatlösung, und eine Elektrolytbrücke zum Ausgleichen der Ladungen wäre ein möglicher Versuchsaufbau. Diese Elektrolytbrücke ermöglicht es, dass die Lösungen sich nicht mischen, jedoch bezogen auf Ladungen ausgeglichen sind. Eine solche Anordnung heißt galvanische Kette, und diesen spezifischen Aufbau mit den beiden Metallen heißt Daniell-Element. Schließt man dieses Daniell-Element kurz, fließen Elektronen von der Zinklösung Richtung Kupferlösung. Die Reaktion läuft ab und leistet keine Arbeit: diese wird alles in Wärme umgewandelt und die Wärmemenge Q ist dann genau gleich die Reaktionsenthalpie. Das wäre äquivalent, Zinkkörnchen in einer Kupfersulfatlösung zu geben. Jedes Körnchen wäre einen solchen kurzgeschlossenen Daniell-Element. Verbindet man aber dieses Aufbau mit einem elektrischen Gerät, verrichtet die Reaktion eine elektrische Arbeit. Diese Arbeit kann ausgenutzt werden, um zum Beispiel ein Elektromotor zu treiben. Der Potenzialdifferenz zwischen zwei Elemente in einer galvanischen Kette wird deshalb auch elektromotorische Kraft, oder EMK, genannt. Die elektrische Arbeit kann wie folgend berechnet werden:

$$W_{El} = Q \cdot E$$

Mit einem Mol Umsatz in der obigen Reaktionsgleichung werden 2 mol Elektronen transportiert, was eine Ladungsmenge von $2N_{\text{Ae}} = 2F$ entspricht. Die geleistete Arbeit wäre also $W = 2FE$. Allgemein lautet die Formel

$$W_{El} = z \cdot F \cdot E$$

wo z die Anzahl der übertragenen Elektronen pro Atom ist. Die maximale geleistete Arbeit beträgt genau die freie Gibbs-Enthalpie, wenn bei der Reaktion der Druck konstant gehalten wird. Für galvanischen Ketten gilt also:

$$-W = \Delta G$$

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E$$

Die Potenzialdifferenz E , die mit sehr hohen Genauigkeit gemessen werden kann, kann also zur Bestimmung der freien Gibbs-Energie einer Reaktion benutzt werden. Durch die Beziehung zwischen

der freien Gibbs-Energie und die Reaktionsenthalpie kann auch die Änderung der Entropie bestimmt werden:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

Die freie Gibbs-Energie unter Standardbedingungen kann auch benutzt werden, um die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion zu bestimmen:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K)$$

$$K = e^{\left(\frac{-\Delta G^\circ}{R \cdot T}\right)}$$

Die kalorimetrische Bestimmung der Wärme einer Reaktion erfolgt durch Messung der Temperaturänderung im Kalorimeter. Die bei der Reaktion entstehende Wärmemenge Q ist zu diesem Wert proportional:

$$Q = C \cdot \Delta T$$

wo C die Wärmekapazität des Kalorimeters ist. Diese setzt sich hauptsächlich aus dem im Gerät benutzten Stoffe. Durch Messung dieser Temperaturänderung kann die Wärmemenge berechnet werden. Diese hängt wie folgend mit der inneren Energie zusammen:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

und bei konstantem Druck:

$$\Delta H = \Delta Q = \Delta U + p\Delta V$$

da

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V + V\Delta p$$

und

$$\Delta W = -p\Delta V$$

Die Reaktionsenthalpie ist dann genau gleich der abgegebenen Wärmemenge Q. Für exothermen Reaktionen ist Q negativ, für endothermen positiv. Bei kondensierten Phasen, das heißt, nicht gasförmige Reaktionen, ist $\Delta H \approx \Delta U$, weil ΔV vernachlässigbar klein ist. Um die Reaktionsenthalpie zu messen muss die Reaktion schnell ablaufen und zu eindeutig bestimmten Produkten reagieren, ohne dass es Nebenprodukte gibt. Dies ist notwendig, weil sonst Teil der Reaktionswärme mit der Umgebung ausgetauscht wird, obwohl es in einem isolierten Kalorimeter durchgeführt wird. Um die Wärmekapazität C des Kalorimeters zu bestimmen kann man eine definierte Wärmemenge zuführen. Im Versuch wurde elektrische Arbeit W_{el} in Wärme umgewandelt. Diese definierte Wärmemenge kann wie folgend berechnet werden:

$$Q_{El} = U \cdot I \cdot t$$

Mit der Spannung U, Stromstärke I und Heizzeit t, die vorher bestimmt werden.

2. Versuchsaufbau und -durchführung, Beobachtung

Im Versuch wurden zwei getrennte Aufbaueinheiten benutzt. Die erste bestand aus eine galvanische Kette. Drei 50 ml Bechergläser wurden jeweils mit eine Zinksulfatlösung, eine Kaliumnitratlösung als Elektrolyt und eine Kupfersulfatlösung bis ungefähr 25 ml aufgefüllt. Die Bechergläser wurden gedeckelt mit Deckeln, die zwei Löcher hatten. Der Deckel, was für die Zinksulfatlösung benutzt wurde, hatte ein Zinkstab an den einen Loch, und der Deckel für die Kupfersulfatlösung ein Kupferstab. Sie wurden vor dem Eintauchen in der Lösung abgeschmirgelt. Die Lösungen wurden dann durch die anderen Deckellöchern mit zwei vorgegebenen Elektrolytschlüsseln aus 5% Agar-Agar und 1 mol/l Kaliumnitratlösung verbunden. Die Spannung zwischen den beiden Lösungen wurde dann mit einem Voltmeter gemessen. Das ausgewählte Messbereich war von null bis 1100 mV. Nach drei Messungen wurden die Lösungen ausgetauscht, die Metallstäbe wieder abgeschmirgelt und es wurden drei weitere Messungen vorgenommen. Sie ergaben uns folgende Tabelle:

Messung	Spannungsunterschied in V
1	1,1
2	1,09
3	1,09
4	1,1
5	1,1
6	1,1

Der zweite Versuchsaufbau bestand aus einem thermisch isolierten Becherglas, was unser Kalorimeter war. In den Kalorimeter haben wir 7,425 g Kupfersulfat-pentahydrat, ungefähr 150 ml destilliertes Wasser und ein Rührfisch gegeben. Der Kalorimeter wurde auf einem Magnetrührer gestellt. Durch den Kalorimeterdeckel haben wir eine Heizwicklung eingeleitet und ein elektrisches Thermometer eingetaucht. Es wurde darauf geachtet, dass die Heizwicklung vollständig bedeckt war, und dass keine von den drei nicht in der Reaktion beteiligten Teile sich berührt haben. Am Anfang der Temperaturmessung wurde das Magnetrührer eingeschaltet. Nach jede 60 Sekunden wurde die Temperatur aufgetragen, bis $t = 600$ s. Während dieser Zeit hat sich das Kupfersulfat aufgelöst. Bei $t = 600$ s wurden 6,059 g reines Zinkpulver eingegeben und die Messfrequenz wurde erhöht. Als die Temperatur ungefähr konstant blieb, wurde die Messfrequenz nochmal auf 30 Sekunden erniedrigt. Die Heizwicklung wurde dann nach 660 s für eine Heizzeit von 310 s eingeschaltet. Während dieser Zeit wurde die Temperatur nochmal jede 10 s gemessen. Nach Ausschaltung der Heizwicklung wurde die Temperatur jede 30 s gemessen. Die Spannung und Stromstärke, die zur Heizung benutzt wurden, betragen $U = 44$ V und $I = 0,25$ A. Folgende Zeit-Temperatur Tabelle wurde erstellt:

t in s	T in °C
0	22,0
60	22,0
120	22,0
180	22,0
240	22,0
300	22,0
360	21,9
420	22,0
480	22,0
540	22,0
600	22,0
610	28,4
620	28,8
630	29,0
640	29,1
650	28,8
660	28,9
670	29,0
680	29,1
690	29,2
700	29,3
710	29,3
720	29,4
750	29,5
780	29,7
810	29,9
840	30,0
870	30,2
900	30,3
930	30,4
960	30,4
990	30,5
1020	30,6
1050	30,7

t in s	T in °C
1420	31,0
1430	31,0
1440	31,0
1450	31,0
1460	31,1
1470	-
1480	31,1
1490	31,2
1500	31,2
1510	31,2
1520	31,3
1530	31,3
1540	31,4
1550	31,4
1560	31,5
1570	31,4
1580	31,6
1590	31,6
1600	31,6
1610	31,9
1620	31,8
1630	32,0
1640	32,0
1650	32,1
1660	32,3
1670	32,3
1680	32,5
1710	32,8
1740	33,2
1770	33,5
1800	33,8
1830	34,1
1860	34,3
1890	34,5

1080	30,7
1110	30,8
1140	30,8
1170	30,9
1200	30,9
1230	30,9
1260	31,0
1290	31,0
1320	31,0
1350	31,0
1380	31,0
1390	31,0
1400	31,0
1410	31,0

1920	34,6
1950	35,0
1980	35,0
2010	35,0
2040	35,0
2070	35,0
2100	35,0
2130	34,9
2160	34,9
2190	34,8
2220	34,8
2250	34,8
2280	34,7

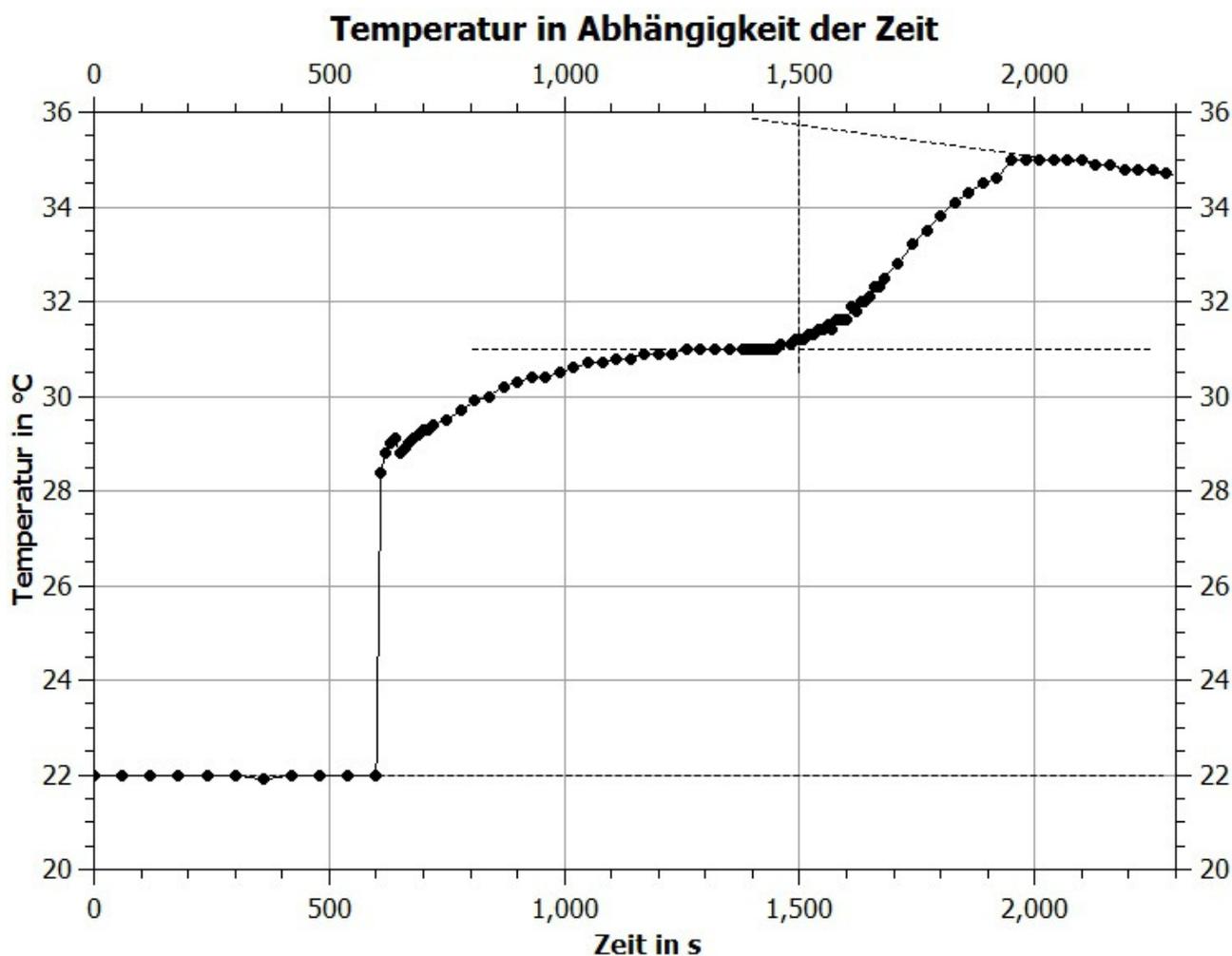
Zusammenfassend wurde das Zinkpulver bei $t = 600$ s eingegeben und die Heizentwicklung bei $t = 1380$ eingeschaltet und bei $t = 1690$ s ausgeschaltet.

3. Auswertung

Zum ersten Versuchsaufbau wurde ein einfaches Durchschnitt berechnet, um die Potentialdifferenz E zu bestimmen:

$$E = \frac{1,1 + 1,09 + 1,09 + 1,1 + 1,1 + 1,1}{6} = 1,09666\dots$$

Zum zweiten Versuchsaufbau wurde ein Diagramm erstellt:



Eingezeichnet wurden drei gestrichelten Linien zur Bestimmung der Änderung der Temperatur für den jeweiligen Bereich. Diese betragen $\Delta T_2 = 9 \text{ K}$ für die Reaktion und $\Delta T_1 = 4,7 \text{ K}$ für die Heizperiode.

Von diesen Messdaten kann man von der Reaktion die Reaktionsenthalpie, die Änderung der inneren Energie, der freien Gibbs-Energie und der Entropie und die Gleichgewichtskonstante berechnen. Dazu fangen wir mit der Berechnung der Wärmekapazität des Kalorimeters an:

$$Q_{El} = U \cdot I \cdot t$$

$$Q_{El} = 44 \text{ V} \cdot 0,25 \text{ A} \cdot 310 \text{ s} = 3410 \text{ J}$$

$$Q_{El} = C \cdot \Delta T_1$$

$$C = \frac{-3410 \text{ J}}{-4,7 \text{ K}} = 725,53 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Der Heizprozess ist exotherm und somit muss die Wärmemenge Q_{El} negativ in der Formel eingesetzt werden. Mit der Wärmekapazität können wir die Wärmemenge Q , die bei der Reaktion abgegeben wurde, berechnen:

$$Q_{\text{Reaktion}} = C \cdot \Delta T_2$$

$$Q_{\text{Reaktion}} = 725,53 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot (-9) \text{K} = -6529,77 \text{J}$$

Diese Wärmemenge bezieht sich auf die eingesetzte Stoffmenge. Diese kann man mit der molaren Masse für CuSO₄-Pentahydrat $M = 249,71 \text{ g/mol}$ berechnen, und dann die Wärmemenge pro mol berechnen:

$$n_{\text{Kupfersulfat}} = \frac{m_{\text{Kupfersulfat}}}{M_{\text{Kupfersulfat}}}$$

$$n_{\text{Kupfersulfat}} = \frac{7,425 \text{ g}}{249,71 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,02974 \text{ mol}$$

$$Q_{\text{Molar}} = \frac{Q_{\text{Reaktion}}}{n_{\text{Kupfersulfat}}} = \frac{-6529,77 \text{ J}}{0,02974 \text{ mol}} = -219,5855 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Die Masse an Kupfersulfat-Pentahydrat wurde benutzt, weil das der Stoff im Überschuss ist. Die Molmenge an Zink ist ungefähr 3 mal größer:

$$n_{\text{Zink}} = \frac{m_{\text{Zink}}}{M_{\text{Zink}}} = \frac{6,059 \text{ g}}{65,37 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,09269 \text{ mol}$$

Da im Kalorimeter es einen konstanten Druck gibt und die Reaktion in der flüssigen Phase abläuft:

$$\Delta U \approx \Delta Q_{\text{Molar}} = \Delta H_{\text{Molar}} = -219,5855 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Somit ist die Reaktionsenthalpie ΔH und die Änderung der inneren Energie ΔU für diese Reaktion berechnet. Um die freie Gibbs-Energie ΔG der Reaktion zu berechnen wurde der Spannungsunterschied zwischen den galvanischen Zellen benutzt:

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E$$

$$\Delta G = -2 \cdot 96485,33289 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot 1,09666 \dots \text{V} = -211,624 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Unter der Annahme, dass die Gibbs-Energie für kleine Bereiche von ΔT Temperaturunabhängig ist, kann man mit der freien Gibbs-Energie ΔG dann die Gleichgewichtskonstante K berechnen. Die Änderung der Entropie ΔS wurde auch berechnet:

$$K = e^{\left(\frac{-\Delta G^\circ}{R \cdot T}\right)} = \exp\left(\frac{211624,4968}{8,3144598 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (25 + 273,15 \text{ K})}\right) = e^{85,368} = 1,1886 \cdot 10^{37}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-219,5855 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 211,6245 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{22 + 273,15 \text{ K}} = -26,9728 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Die Gleichgewichtskonstante K soll dadurch betrachtet werden, dass es ein Gleichgewicht zwischen die Anzahl der Ionen der Produkte und der Ionen der Edukte darstellt:

$$K = \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})}$$

Das bedeutet, dass wenn $K = 1,1886 \cdot 10^{37}$, haben wir für jedes Cu^{2+} -Ion $1,1886 \cdot 10^{37}$ Zn^{2+} -Ionen in Lösung.

Zusammenfassend sind unsere Werte:

$$\Delta U \approx \Delta Q = \Delta H = -219,5855 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G = -211,6245 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$K = 1,1886 \cdot 10^{37}$$

$$\Delta S = -26,9728 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Die Literaturwerte betragen:

$$\Delta U \approx \Delta Q = \Delta H = -218,67 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G = -212,52 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$K = 1,55 \cdot 10^{37}$$

$$\Delta S = -21,06 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Die einzelnen relativen Fehlern sind:

$$\frac{\Delta H_{\text{exp}} - \Delta H_{\text{Lit}}}{\Delta H_{\text{Lit}}} \cdot 100\% = 0,42\%$$

$$\frac{\Delta G_{\text{exp}} - \Delta G_{\text{Lit}}}{\Delta G_{\text{Lit}}} \cdot 100\% = 0,42\%$$

$$\frac{K_{\text{exp}} - K_{\text{Lit}}}{K_{\text{Lit}}} \cdot 100\% = 23,32\%$$

$$\frac{\Delta S_{\text{exp}} - \Delta S_{\text{Lit}}}{\Delta S_{\text{Lit}}} \cdot 100\% = 28,08\%$$

4. Fehlerbetrachtung

Erklärungen für die Fehlerquellen der ΔG und ΔH Werte sind hauptsächlich ungenügende Messgenauigkeit im benutzten Thermometer (nur eine Nachkommastelle) und kleine Massenunterschiede beim Zugeben von Bechergläsern, wo wir die Massen der Edukte bestimmt haben, zum Becherglas ins Kalorimeter. Die größten relativen Fehlern traten bei der Gleichgewichtskonstante K und die Änderung der Entropie ΔS auf. Für K kann das dadurch erklärt werden, dass die kleinsten Unterschiede für ΔG sehr viel bei K ausmachen, da ΔG im Exponenten steht. Dazu kommt noch die gemachte Annahme, dass ΔG Temperaturunabhängig für den Intervall $T = 295.15 \text{ K}$ bis $T = 298.15 \text{ K}$ ist. Die Fehlern bei ΔS können dadurch erklärt werden, dass es sowohl von ΔH als auch ΔG beeinflusst wird; die Fehlern der beiden werden also vergrößert. Zweitens ist ΔS drei Größenordnungen kleiner als ΔG und ΔH (J für ΔS und kJ für $\Delta G/\Delta H$), also machen sehr kleine Unterschiede in ΔG und ΔH viel größere Fehlern bei ΔS . Die Berechnung von ΔS ist auch von der Temperatur abhängig, also beeinflussen kleine Temperaturunterschiede unsere Werte auch. Zwei Fehlern wurden bei der Durchführung gemacht, jedoch beeinflussen sie die Ergebnisse nicht sehr. Erstmal wurde die Heizung für 310 s eingeschaltet statt 300 s, wie im Versuchsskript stand; Das wurde in den Berechnungen eingebracht und macht deshalb nicht viel aus. Zweitens wurde beim Zeitpunkt $t = 1470 \text{ s}$ die Temperatur nicht gemessen, aber da wir so viele andere Wertepaare haben, spielt das auch keine große Rolle. Insgesamt sind unsere berechneten ΔG und ΔH sehr nah an den Literaturwerten und die Gleichgewichtskonstante und ΔS in der richtigen Größenordnung, also sind unsere Werte akzeptabel.

5. Verwendete Literatur

1. Faraday-Konstante F aus < <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?f> >. Besucht am 13/11/2015.
2. Gaskonstante R aus < <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?r> >. Besucht am 13/11/2015.
3. ENGEL, Thomas / REID, Philip. *Physikalische Chemie*. Pearson Studium, 1. Auflage vom 1. Juni 2006. Seite 298.
4. VERSETTI, Angel. Altprotokoll zu einem Versuch zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie der Daniell-Element-Reaktion unter < http://www.academia.edu/3516201/Determining_the_Enthalpy_Change_for_a_Reaction_of_Copper_Sulphate_and_Zinc_IB_Chemistry_HL_Internal_Assessment >. Besucht am 13/11/2015.
5. EBBING, Darrel / GAMMON, Steven D. *General Chemistry*. Brooks Cole, 9. Auflage vom 6. Juli 2009. Seiten 8ff. vom Appendix.
6. Thermodynamische Informationen zu Kupfer aus < <http://periodensystem-online.de/index.php?el=29&id=bonds> >. Besucht am 13.11.2015.
7. Thermodynamische Informationen zu Kupfer(II)sulfat aus < <http://periodensystem-online.de/index.php?el=29&id=compound&cpid=1058> >. Besucht am 13.11.2015.
8. Thermodynamische Informationen zu Zinksulfat aus < <http://periodensystem-online.de/index.php?el=30&id=compound&cpid=1530> >. Besucht am 13.11.2015.
9. Thermodynamische Informationen zu Zink aus < <http://periodensystem-online.de/index.php?el=30&id=bonds> >. Besucht am 13.11.2015.